

CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION**Publication number:** JP2001226640**Publication date:** 2001-08-21**Inventor:** SAKAMOTO HIROYUKI; KOKUBU TAKAYUKI;
OKUMURA YOSHIKI; YOSHIZAWA KENICHI;
KAWANAMI TOSHITAKA; KAWAKAMI ICHIRO**Applicant:** NIPPON PAINT CO LTD**Classification:****- international:** C09D201/02; C09D5/08; C09D5/44; C09D163/00;
C09D201/02; C09D5/08; C09D5/44; C09D163/00;
(IPC1-7): C09D201/02; C09D5/08; C09D5/44;
C09D163/00**- European:** C09D5/08B; C09D5/44K2**Application number:** JP20000038647 20000216**Priority number(s):** JP20000038647 20000216**Also published as:**EP1125989 (A1)
US6362255 (B2)
US2001041757 (A1)
CA2337370 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2001226640

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cationic electrodeposition paint that has high anticorrosion property and rust prevention properties without using a toxic rust prevention pigment, for example, lead compounds, particularly can form a coated film of high anticorrosion properties and rust prevention properties even on the materials that cannot satisfactorily attain or does not undergo the chemical conversion treatment. **SOLUTION:** The objective cationic electrodeposition paint is characterized by including a rust-preventive agent of at least one compound selected from the group consisting the compounds of metallic elements of the period 4 or the period 5 or the period 6 in the group 3 in the periodic table and a resin composition bearing sulfonium group and propargyl group. In an embodiment, the content of the rust-preventive agent is 0.03-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the resin composition on the solid basis, calculated as the elementary metal.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226640

(P2001-226640A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) IntCl ⁷	識別記号	P I	キーワード (参考)
C 0 9 D 201/02		C 0 9 D 201/02	4 J 0 3 8
5/08		5/08	
5/44		5/44	A
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特開2000-38647(P2000-38647)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 坂本 裕之

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 関分 孝幸

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 奥村 美明

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】鉛化合物等の有害な防錆顔料を使用することなく、高い防食性および防錆性、特に、化成処理が不充分または行われていない素材に対してをも高い防食性および防錆性を有する塗膜を形成することができるカチオン電着塗料組成物を提供する。

【解決手段】元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。例えば、上記防錆剤の含有量が、上記樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して、上記防錆剤に含まれる上記元素金属に換算して0.03〜10重量部である。

(2)

特開2001-226640

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 前記防錆剤の含有量が、前記樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して、前記防錆剤に含まれる前記元素金属に換算して0.03~10重量部である請求項1に記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 前記スルホニウム基およびプロパルギル基が、前記樹脂組成物の固形分100g当たり、スルホニウム基を5~400mmolおよびプロパルギル基を10~495mmol含有し、かつ、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が500mmol以下である請求項1または2に記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 前記スルホニウム基およびプロパルギル基が、前記樹脂組成物の固形分100g当たり、スルホニウム基を5~250mmolおよびプロパルギル基を20~395mmol含有し、かつ、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が400mmol以下である請求項1ないし3のいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 前記樹脂組成物がエポキシ樹脂を骨格とするものである請求項1ないし4のいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項6】 前記エポキシ樹脂が、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が700~5000である請求項5に記載のカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カチオン電着塗料組成物に関し、特に、化成処理が行われていない素材や処理が不十分な部分に対して使用すると優れた防食性および防錆性を得ることができる、鉛化合物を含まないカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電着塗料は、防錆性、防食性およびつきまわり性に優れており、均一な塗膜を形成させることができるため、自動車の手車、部品用プライマー等を中心に、金属成型物に対して広く使用されている。特に、カチオン電着塗料は、防食性および防錆性の観点から、広く用いられるようになっている。

【0003】 このカチオン電着塗料において、高い防食性および防錆性を得るために、塩基性クイ酸鉛などの鉛化合物などの防錆剤が使用されてきた。しかしながら、近年、鉛化合物の持つ毒性による環境汚染問題等により、その使用が制限されるようになってきた。

【0004】 鉛化合物以外の防錆剤として、リン酸系塗料、モリブデン酸系塗料、水尿酸系塗料などが検討されているが、鉛化合物を使用した場合と比較して防錆性が低いという問題点を有する。また、特開平2-279773号公報には酸化鉄、特開平4-325572号公報には銅、ニッケル、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、マンガン、ジルコニウム、スズ、鉄、特開平5-140487号公報には水酸化ビスマス/スズ、水酸化セリウム/スズ、水酸化ニッケル/スズ、特開平6-239385号公報にはランタン化合物、特開平5-247385号公報にはビスマス化合物/スズ、さらに特開平6-220371号公報にはタングステン化合物の使用が開示されているが、いずれも、防食性および防錆性は充分なものではなかった。

【0005】 また、カチオン電着塗料によって高い防食性および防錆性を得るためには、電着塗料の前段階として、金属成型物に対して、予めリン酸塩等の化成処理を行うことが必要である。しかしながら、この金属成型物の形状が複雑な場合、その内側部分は化成処理が充分に行われなことがあり、そのため防食性および防錆性が不十分になることがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、鉛化合物等の有害な防錆剤を使用することなく、高い防食性および防錆性、特に、化成処理が不十分または行われていない素材に対してをも高い防食性および防錆性を有する塗膜を形成することができるカチオン電着塗料組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。ここで、防錆剤の含有量が、樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して、防錆剤に含まれる元素金属に換算して0.03~10重量部であることが好ましい。また、スルホニウム基およびプロパルギル基が、樹脂組成物の固形分100g当たり、スルホニウム基を5~400mmolおよびプロパルギル基を10~495mmol含有し、かつ、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が500mmol以下であることが好ましく、スルホニウム基を5~250mmolおよびプロパルギル基を20~395mmol含有し、かつ、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が400mmol以下であることがさらに好ましい。

【0008】 ここで、例えば、樹脂組成物がエポキシ樹脂を骨格とするものであり、エポキシ樹脂が、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール

(3)

特開2001-226640

3

ル型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が700～5000であることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明のカチオン電着塗料組成物は、元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有することを特徴とするものである。

【0010】本発明のカチオン電着塗料組成物における防錆剤は、元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である。このような金属元素としては、具体的には、スカンジウム、イットリウムおよびランタノイドの各元素を挙げることができる。しかしながら、プロメチウムは放射性元素であり、事実上入手することは不可能であるため実用には適さない。

【0011】これら元素を含む化合物としては、具体的には、イットリウム化合物、セリウム化合物、プラセオジム化合物、ネオジム化合物、サマリウム化合物、ユーロビウム化合物、ガドリウム化合物、テルビウム化合物、ジスプロシウム化合物、ホルミウム化合物、エルビウム化合物、ツリウム化合物、イッテルビウム化合物、ルテチウム化合物を一構成成分として含有する有機化合物または無機化合物等を挙げることができる。このようなものとして、例えば、酢酸イットリウム、酢酸セリウム、酢酸ネオジム、酢酸ユーロビウム、酢酸テルビウム、酢酸ホルミウム、酢酸エルビウム、酢酸イッテルビウム、乳酸サマリウム、乳酸ネオジム、乳酸セリウム、シュウ酸サマリウム等の有機酸塩、および硝酸イットリウム、タンタム酸イットリウム、モリブデン酸プラセオジム、アミド硫酸イットリウム、アミド硫酸ネオジム、アミド硫酸サマリウム、酸化ネオジム、水酸化サマリウム等の無機酸塩または無機化合物等を例示することができる。

【0012】上記防錆剤としては、水溶性であっても、また、水に対して難溶性であってもよいが、水に対する溶解度が $1\text{ g}/100\text{ ml}$ 以上であるものが、少量の使用においても防食性の効果が高く、好ましい。このような防錆剤としては、上記化合物中、例えば、酢酸セリウム、酢酸ネオジム、アミド硫酸イットリウム、アミド硫酸ネオジム、アミド硫酸サマリウム等を例示することができる。

【0013】本発明のカチオン電着塗料組成物における上記防錆剤の含有量は、樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して、上記防錆剤に含まれる元素金属に換算して0.08～10重量部であることが好ましく、0.05～8重量部であることがさらに好ましい。上記防錆剤の含有量が防錆剤に含まれる元素金属に換算して0.03重量部未満である場合、得られる塗膜の防食性およ

4

び防錆性が不十分であり、10重量部を超える場合、得られる塗膜の物性が低下する恐れがある。

【0014】本発明のカチオン電着塗料組成物における樹脂組成物は、スルホニウム基およびプロパルギル基を有するものである。本発明の意味する樹脂組成物は、1分子中にスルホニウム基およびプロパルギル基の両者を有している樹脂のみからなる場合や、1分子中にスルホニウム基またはプロパルギル基のいずれか一方だけを有している樹脂の両者からなる場合を含んでいる。この後者の場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の両性官能基の全てを有している。すなわち、上記樹脂組成物は、スルホニウム基およびプロパルギル基を持つ樹脂からなるか、スルホニウム基だけを有する樹脂およびプロパルギル基だけを有する樹脂の混合物からなるか、または、これらすべての混合物からなるものであってもよい。本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、上述の意味においてスルホニウム基とプロパルギル基とを持つ。

【0015】上記スルホニウム基は、上記樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は、電着塗料過程で一定以上の電圧または電流を与えられると、電極上で電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不溶体化することができる。本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物は、このことにより高塗膜のつきまわり性を発揮することができるものと考えられる。

【0016】また、この電着塗料過程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。

【0017】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物が有するスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基およびプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記樹脂組成物の固形分100gあたり5～400mmolである。5mmol/100g未満である場合、充分なつきまわり性や両性性を発揮することができず、また、水和性、溶安定性が悪くなる。400mmol/100gを超える場合、被塗物表面への被膜の析出が悪くなる。上記スルホニウム基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり5～250mmolであることが好ましく、10～150mmolであることがさらに好ましい。

【0018】また、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができると考えられる。

【0019】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の有するプロパルギル基は、電着塗料過程において生じた電解発生塩基によってアレン結合に変換

3

(4)

特開2001-226640

6

されることにより反応性を高められる。このようにして、本発明のカチオン電着塗料組成物の硬化性を構成することができる。また、理由は不明であるが、プロパルギル基とスルホニウム基とが併存することにより、カチオン電着塗料組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0020】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の有するプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基およびプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記樹脂組成物の固形分100gあたり1.0〜4.95mmolである。1.0mmol/100g未満である場合、充分なつきまわり性や硬化性を発現することができず、4.95mmol/100gを超える場合、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記プロパルギル基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり2.0〜3.95mmolであることが好ましい。

【0021】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の骨格となる樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。エポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、具体的には、例えば、エポキシエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多官能性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂を挙げることができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であっても構わない。

【0022】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなり、数平均分子量は、500〜20000である。数平均分子量が500未満であると、カチオン電着塗料の塗着効率が低くなり、20000を超えると被塗物表面で良好な被膜を形成することができない。樹脂骨格に応じてより好ましい数平均分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、700〜5000であることが好ましい。

【0023】また、上記樹脂組成物の有するスルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量は、樹脂組成物

固形分100gあたり5.0mmol以下である。5.0mmolを超える場合、樹脂が実際に得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記樹脂組成物の有するスルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、4.0mmol以下であることが好ましい。

【0024】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部は、アセチリド化されていてもよい。アセチリドは、塩類の金属アセチレン化物である。上記樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部がアセチリド化される場合、上記プロパルギル基の含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり0.1〜4.0mmolであることが好ましい。0.1mmol未満である場合、アセチリド化による効果が十分発現されず、4.0mmolを超える場合、アセチリド化が困難である。この含有量は、使用する金属に応じてより好ましい範囲を設定することが可能である。

【0025】上記プロパルギル基の一部をアセチリド化した場合、アセチリド化されたプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮する金属であれば特に限定されず、例えば、銅、銀、パルadium等の遷移金属、および、元素周期表の第3族の第4または第5または第6周期の遷移金属の一部を挙げることができる。これらのうち、環境適合性を考慮するならば、銅、銀、セリウムが好ましく、入手容易性から、銅やセリウムがさらに好ましい。銅やセリウムを使用してプロパルギル基をアセチリド化する場合、上記樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり0.1〜2.0mmolであることがより好ましい。

【0026】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化することにより、硬化触媒を樹脂中に導入することができる。このようにすることで、一般に、有機溶媒や水に溶解又は分散しにくい有機遷移金属錯体を直接塗料中に添加する必要がなく、遷移金属であっても容易にアセチリド化して導入することができ、難溶性の遷移金属化合物であっても自由に塗料組成物に使用することができる。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩がアニオンとして電着浴中に存在することを回避でき、更に、金属イオンが限外過によって除去されることはなく、浴管理やカチオン電着塗料の設計が容易となる。

【0027】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物には、所望により、炭素-炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素-炭素二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

(5)

特開2001-226640

7

【0028】上記炭素-炭素二重結合の含有量は、後述するプロパルギル基および炭素-炭素二重結合の含有量の条件を満たした上で、樹脂組成物固形分100gあたり10〜485mmolが好ましい。10mmol/100g未満であると、添加により充分な硬化性を発現することができず、485mmol/100gを超えるると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記炭素-炭素二重結合の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり20〜375mmolであることが好ましい。

【0029】上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり80〜450mmolの範囲内であることが好ましい。80mmol未満である場合、硬化性が不充分となるおそれがあり、450mmolを超える場合、スルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不充分となるおそれがある。上記プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、100〜395mmolであることがより好ましい。

【0030】また、上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり500mmol以下であることが好ましい。500mmolを超える場合、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記スルホニウム基、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じて、より好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、400mmol以下であることがより好ましい。

【0031】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、例えば、一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基およびプロパルギル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物を得る工程(1)、工程(1)で得られたプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程(11)により好適に製造することができる。

【0032】上記エポキシ基と反応する官能基およびプロパルギル基を有する化合物(以下、「化合物(A)」と称する)としては、例えば、水酸基やカルボキシル基

8

等のエポキシ基と反応する官能基とプロパルギル基とともに含有する化合物であってよく、具体的には、プロパルギルアルコール、プロパルギル酸等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性および反応の容易性から、プロパルギルアルコールが好ましい。

【0033】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物に、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を持たせる場合には、上記工程(1)において、エポキシ基と反応する官能基および炭素-炭素二重結合を有する化合物(以下、「化合物(B)」と称する)を、上記化合物(A)と併用すればよい。上記化合物(B)としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基と炭素-炭素二重結合とをともに含有する化合物であってよい。具体的には、エポキシ基と反応する基が水酸基である場合、2-ヒドロキシニチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール等を挙げることができる。エポキシ基と反応する基がカルボキシル基である場合、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、マレイン酸エチルエステル、フタル酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、ロハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル等のハーフエステル類；オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の合成不飽和脂肪酸；アマニ油、大豆油等の天然不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0034】上記工程(1)においては、上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に上記化合物(A)を反応させて、プロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物を得るか、または、上記化合物(A)と、必要に応じて、上記化合物(B)とを反応させてプロパルギル基および炭素-炭素二重結合を持つエポキシ樹脂組成物を得る。この後者の場合、工程(1)においては、上記化合物(A)と上記化合物(B)とは、両者を予め混合してから反応に用いてもよく、または、上記化合物(A)と上記化合物(B)とを別々に反応に用いてもよい。なお、上記化合物(A)が有するエポキシ基と反応する官能基と、上記化合物(B)が有するエポキシ基と反応する官能基とは同一であってもよく、異なってもよい。

【0035】上記工程(1)において、上記化合物(A)と上記化合物(B)とを反応させる場合の両者の配合比率は、所望の官能基含有量となるように設定すればよく、例えば、上述したプロパルギル基と炭素-炭素二重結合の含有量となるように設定すればよい。

【0036】上記工程(1)の反応条件は、通常、室温または80〜140℃にて数時間である。また、必要に

9

応じて触媒や溶媒等の反応を進行させるために必要な公知の成分を使用することができる。反応の終了は、エポキシ当量の測定により確認することができ、得られた樹脂組成物の不揮発分測定や機器分析により、導入された官能基を確認することができる。このようにして得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基を一つまたは複数持つエポキシ樹脂の混合物であるか、または、プロパルギル基と炭素-炭素二重結合を一つまたは複数持つエポキシ樹脂の混合物である。この意味で、上記工程(1)によりプロパルギル基、または、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合を持つ樹脂組成物が得られる。

【0037】工程(11)においては、上記工程(1)で得られたプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する。スルホニウム基の導入は、スルフィド/酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入およびスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はアセチルメチル、塩化メチル、臭化メチル等のアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等により行うことができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド/酸混合物を使用する方法が好ましい。

【0038】上記スルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪酸スルフィド、脂肪酸-芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げることができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0039】上記酸としては特に限定されず、例えば、硫酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ほう酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硝酸、りん酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-β-アラニン等を挙げることができる。

【0040】上記スルフィド/酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド/酸=100/60~100/100程度が好ましい。

【0041】上記工程(11)の反応は、例えば、上記工程(1)で得られたプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物と、例えば、上述のスルホニウム基含量になるように設定された所定量の上記スルフィドおよび上記酸

(5)

特開2001-226640

10

との混合物とを、使用するスルフィドの5~10倍モルの水と混合し、通常、50~90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が6以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差測定法により行うことができる。スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うことができる。また、スルホニウム基の導入を、プロパルギル基の導入の後に行うことにより、加熱によるスルホニウム基の分解を防止することができる。

【0042】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の持つプロパルギル基の一部をアセチリド化する場合は、上記工程(1)で得られたプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物に、金属化合物を反応させて、上記エポキシ樹脂組成物中の一部のプロパルギル基をアセチリド化する工程によって行うことができる。上記金属化合物としては、アセチリド化可能な遷移金属化合物であることが好ましく、例えば、銅、銀又はバリウム等の遷移金属の錯体又は塩を挙げることができる。具体的には、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸銅、アセチルアセトン銀、酢酸銀、硝酸銀、アセチルアセトンバリウム、酢酸バリウム等を挙げることができる。これらのうち、環境適合性の観点から、銅又は銀の化合物が好ましく、入手容易性の観点から、銅の化合物がより好ましく、例えば、アセチルアセトン銅が、溶管理の容易性に優れ、好適である。

【0043】プロパルギル基の一部をアセチリド化する反応条件としては、通常、40~70℃にて数時間である。反応の進行は、得られた樹脂組成物が着色することや、核磁気共鳴スペクトルによるメチンプロトンの消失等により確認することができる。かくして、樹脂組成物中のプロパルギル基が所望の割合でアセチリド化する反応時点を確認して、反応を終了させる。得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基の一つまたは複数がアセチリド化されたエポキシ樹脂の混合物である。このようにして得られたプロパルギル基の一部をアセチリド化したエポキシ樹脂組成物に対して、上記工程(11)によってスルホニウム基を導入することができる。

【0044】なお、エポキシ樹脂組成物の持つプロパルギル基の一部をアセチリド化する工程と上記工程(1)とは、反応条件を共通に設定可能であるので、両工程を同時に行うことも可能である。両工程を同時に行う方法は、製造プロセスを簡素化することができるので有利である。

【0045】このようにして、プロパルギル基およびスルホニウム基、必要に応じて、炭素-炭素二重結合、プロパルギル基の一部がアセチリド化したものを持つ樹脂組成物を、スルホニウム基の分解を抑制しつつ、製造することができる。なお、アセチリドは、乾燥状態で爆発性を有するが、本発明の製造方法は、水性媒体中で実施

(7)

特開2001-226640

12

され、水性組成物として目的物質を得ることができるので、安全上の問題は発生しない。

【0046】本発明のカチオン電着塗料組成物は、上述の樹脂組成物を含有している。本発明のカチオン電着塗料組成物には、上述の樹脂組成物自体が硬化性を有するので、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性のさらなる向上のために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数含有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットラクトラグリシジルエーテル等、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0047】また、本発明のカチオン電着塗料組成物には、硬化触媒を必ずしも使用する必要はない。しかし、硬化反応条件により、さらに硬化性を向上させる必要がある場合には、必要に応じて、通常用いられる遷移金属化合物等を適宜添加してもよい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、ニッケル、コバルト、マンガン、パラジウム、ロジウム等の遷移金属に対して、シクロペンタジエンやアセチレン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したもの等を挙げることができる。上記硬化触媒の配合量は、カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり0.1~20mmolであることが好ましい。

【0048】本発明のカチオン電着塗料組成物には、アミンを配合することができる。上記アミンの配合により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が增大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級~3級の単官能および多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2~8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

【0049】上記アミンは、直接、本発明のカチオン電着塗料組成物中に配合することができる。従来の中和型アミン系のカチオン電着塗料では、遊離のアミンを添加

すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような安定性の阻害が生じることはない。

【0050】上記アミンの配合量は、カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり、0.3~25meqが好ましい。0.3meq/100g未満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、25meq/100gを超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。より好ましくは、1~15meq/100gである。

【0051】本発明のカチオン電着塗料組成物には、また、脂肪族炭化水素基を持つ樹脂組成物を配合することができる。上記脂肪族炭化水素基を持つ樹脂組成物の配合により、得られる塗膜の耐衝撃性が向上する。上記脂肪族炭化水素基を持つ樹脂組成物としては、樹脂組成物固形分100gあたりスルホニウム基5~400mmol、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基80~185mmolおよび炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基およびプロパルギル基のうち少なくとも1種10~315mmolを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基および炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量が樹脂組成物固形分100gあたり500mmol以下であるものを挙げることができる。

【0052】上記カチオン電着塗料組成物に対して、脂肪族炭化水素基を持つ樹脂組成物を配合する場合、カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり、スルホニウム基5~400mmol、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基10~300mmolおよびプロパルギル基および炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計10~485mmolを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基およびプロパルギル基および炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量が、カチオン電着塗料組成物樹脂固形分100gあたり、500mmol以下であり、上記炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基の含有割合が、カチオン電着塗料組成物樹脂固形分の3~50重量%であることが好ましい。

【0053】上記カチオン電着塗料組成物に対して、脂肪族炭化水素基を持つ樹脂組成物を配合する場合、スルホニウム基が8mmol/100g未満であると、十分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、貯安定性が悪くなる。400mmol/100gを超えると、被塗物表面への被膜の析出が悪くなる。また、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基が80mmol/1

(8)

特開2001-236640

13

0.0 g未満であると、耐衝撃性の改善が不十分であり、350 mmol/100 gを超えると、樹脂組成物の取扱性が困難となる。プロパルギル基および炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計が10 mmol/100 g未満であると、他の樹脂や硬化剤と組み合わせて使用する場合であっても、十分な硬化性を発揮することができず、315 mmol/100 gを超えると、耐衝撃性の改善が不十分となる。スルホニウム基、炭素数8~24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基およびプロパルギル基および炭素数3~7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量は、樹脂組成物固形分100 gあたり500 mmol以下である。500 mmolを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。

【0054】本発明のカチオン電着塗料組成物は、上記樹脂組成物および上記防錆剤からなるものである。上記樹脂組成物と上記防錆剤とを混合する方法としては特に限定されず、例えば、顔料分散用樹脂中に予め上記防錆剤を分散させて分散ペーストを作製し、それを上記樹脂組成物と混合する方法を例示することができる。ここで、上記顔料分散樹脂は、上記防錆剤を、上記樹脂組成物中に均一に分散させるためおよび得られるカチオン電着塗料組成物中に安定して分散させるために用いられる。上記顔料分散樹脂としては、特に限定されるものではなく、一般に使用されている顔料分散樹脂を使用することができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂を使用してもよい。このようなスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、又は、上記樹脂に、一塩基酸および水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。

【0055】本発明のカチオン電着塗料組成物は、さらに、必要に応じて、通常のカチオン電着塗料に用いられるその他の成分を含んでもよい。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、着色顔料、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の塗料用添加剤等を挙げることができる。

【0056】上記着色顔料としては、特に限定されるものではなく、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；カオリン、クレイ、タルク等の体質顔料等の一般にカチオン電着塗料に使用されるもの等を挙げることができる。本発明のカチオン電着塗料組成物において、上記着色顔料を用いる場合は、上記着色顔料と上記防錆剤との合計配合量が、カチオン電着塗料組成物固形分に対して50重量%以下であることが好ましい。なお、上記着色顔料を上記樹脂組成物に対し

14

て混合する方法としては、例えば、上記防錆剤を配合する方法と同様の方法を例示することができる。

【0057】本発明のカチオン電着塗料組成物は、上記樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。カチオン電着塗装に用いる場合には、不揮発分が10~30%の溶液となるように調整されることが好ましい。また、カチオン電着塗料組成物中のプロパルギル基、炭素数8~24の不飽和二重結合およびスルホニウム基の含有量が、上述の樹脂組成物の範囲を逸脱しないように調整されることが好ましい。

【0058】本発明におけるカチオン電着塗料組成物の硬化温度は、130~220℃に調整されていることが好ましい。硬化温度が130℃より低温である場合は、本発明のカチオン電着塗料組成物を用いて得られた塗膜の上にさらに塗装を行って得られる複層塗膜の平滑性が低下する恐れがある。硬化温度が220℃より高温である場合は、上記複層塗膜の硬化性が低下することによる塗膜性能の低下や、上塗り塗料を塗装した後の多層塗膜の色差が生じたりする恐れがある。

【0059】本発明のカチオン電着塗料組成物を使用して電着塗装を行う場合、被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、鋼板、アルミニウム板およびこれらを表面処理したもの、これらの成造物等を挙げることができる。

【0060】電着塗装はカチオン電着塗料組成物に被塗物を浸漬して陰極とし、陽極との間に、通常、50~450 Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50 V未満であると電着が不十分となり、450 Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。本発明の組成物を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、被塗物全体に均一な被膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合のカチオン電着塗料組成物の溶液温度は、通常、10~45℃が好ましい。一方、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2~4分とすることができる。

【0061】上記電着過程においては、上記被塗物を陰極として陽極との間に電圧を印加し、析出させた被膜に、電圧を更に印加することにより、上記被膜の単位体積あたりの電気抵抗値を増加させることができる。

【0062】このようにして得られる電着被膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120~260℃、好ましくは160~220℃で、10~30分間焼き付けることにより硬化させて、塗装を完了することができる。なお、このようにして得られた電着被膜を硬化させずその上に、後述する中塗り塗料を塗装する、いわゆるウェット・オン・ウェットによって、中塗り未硬化塗膜を形成し、両未硬化塗膜を同時に加熱することにより複層塗膜を得る2コート1バーク方式を行うことも

15

可能である。

【0063】本発明のカチオン電着塗料組成物を使用した場合、硬化後の電着塗膜の膜厚は10～25 μ mが好ましい。10 μ m未満であると、防錆性が不十分であり、25 μ mを超えると、塗料の浪費につながる。

【0064】本発明のカチオン電着塗料組成物から得られた硬化塗膜が形成された被塗物は、目的に応じて必要な中塗りおよび/または上塗りを更に施すことができる。

【0065】例えば、被塗物が自動車用外板の場合には、中塗り塗料として、付着性、平滑性、鮮映性、耐オーバーベイク性、耐候性などの自動車中塗りとして必要な性能を有しているものであり、バインダーと硬化剤とを含んだ熱硬化型のものが一般的に用いられる。上記バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂およびエポキシ樹脂を挙げることができる。上記硬化剤としては、上記バインダーが有する硬化性官能基に応じて、種々のものを選択することができ、例えば、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物、脂肪族多価カルボン酸およびその無水物、エポキシ樹脂などを挙げることができる。上記中塗り塗料は溶液、水性または水分散型、粉体などの種々の形態をとることができる。

【0066】一方、上塗り塗料としては、通常、自動車用の上塗り塗料として、仕上り外観（鮮映性、平滑性、光沢など）、耐候性（光沢保持性、保色性、耐白化性など）、耐薬品性、耐水性、耐湿性、硬化性などに優れた性能を有しているものを使用することが好ましい。このようなものとして、1コートソリッドとして用いられるソリッドカラー塗料や、2コート1ペーク塗料法によって塗装することができるベース塗料およびクリア塗料を挙げることができる。これらの上塗り塗料は、バインダーと硬化剤とを含んだ熱硬化型であることが好ましい。上塗り塗料のバインダーおよび硬化剤としては、上記中塗り塗料のところで述べたものを用いることができる。上記ソリッドカラー塗料はカーボンブラック、フタロシアニンブルー、二酸化チタン等の顔料の無機または有機の着色顔料を含んでいる。また、ベース塗料は、上記無機または有機の着色顔料の他にアルミフレーク、マイカフレーク等の顔料の光輝材を含んでもよい。一方、上記クリア塗料は、顔料を含まないものであるが、遮光性を損なわない程度に上記した着色顔料や光輝材を含んでも構わない。これらの上塗り塗料は、水性、溶剤型あるいは粉体のいずれであってもよいが、環境保全の観点から、水性または粉体であることが好ましい。水性の場合には、例えばバインダーのカルボキシ基をアミン中和して水溶性を付与することによって、粉体の場合には、ガラス転移温度を室温より高くすることによって、それぞれの形態をとることができる。

【0067】なお、上記中塗り塗料および上塗り塗料に

(9)

特開2001-226640

16

は、体質顔料、酸化促進剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤が含まれていてもよいが、本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる防錆剤を中塗り塗料中に固形分として2～20重量%含有させることで、さらに防食性や防錆性が向上する。

【0068】上記中塗り塗料および上塗り塗料の塗装はそれぞれの塗料の形態に応じて、当業者によって知られた塗装方法を用いることができ、例えば、スプレー塗装法、ハケ塗り塗装法、浸漬塗装法、静電塗装法などを用いることができる。特に、自動車車体製造ラインにおける塗装工程では、静電塗装法を用いることが好ましい。また、中塗り塗料および上塗り塗料の膜厚や塗装後の加熱条件についても、それぞれの塗料種に適合する値および条件が採用される。

【0069】このように、本発明のカチオン電着塗料組成物から得られた塗膜の上に、中塗り層および上塗り層を重ねることによって複層塗膜を得ることができる。

【0070】

【実施例】製造例1 スルホニウム塩とプロパルギル基とを有するエポキシ樹脂組成物の調製

エポキシ当量200、4のエポトートVOCN-701（東都化成社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）100、0重量部にプロパルギルアルコール23、5重量部、ジメチルベンジルアミン0、3重量部を攪拌機、温度計、窒素導入管および遠流冷却管を備えたセパラブルフラスコに加え、105℃に昇温し、3時間反応させてエポキシ当量が160のプロパルギル基を含有する樹脂組成物を得た。このものに銅アセチルアセトナート2、5重量部を加え90℃で1、5時間反応させた。プロトン（1H）NMRで付加プロパルギル基末端水素の一部が消失していることを確認した（14mmol/100g樹脂固形分相当量のアセチリド化されたプロパルギル基を含有）。このものに、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2,3-エポキシプロパノール10、6重量部、氷酢酸4、7重量部、脱イオン水7、0重量部を入れ75℃で保温しつつ6時間反応させ、残存酸価が5以下であることを確認した後、脱イオン水43、8重量部を加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。このものの固形分濃度は70、0重量%、スルホニウム塩は28、0mmol/100gフラスコであった。数平均分子重（ポリスチレン換算GPC）は2443であった。

【0071】実施例1 カチオン電着塗料組成物1
製造例で得られたエポキシ樹脂組成物（固形分濃度70重量%）1.43重量部に対して、脱イオン水525、8重量部、酢酸セリウム1、2重量部を加え、高速度攪拌機で1時間攪拌後、更に脱イオン水を加え、固形分濃度が15重量%となるように水溶液を調整し、塗料固形分100重量部に対して、酢酸セリウムを元素金属に換算して0、5重量部含有しているカチオン電着塗料組成物1を得た。

17

【0072】実施例2 カチオン電着塗料組成物2
酢酸セリウムの代わりに、酢酸ネオジムを用いて、塗料固形分100重量部に対して、酢酸ネオジムを元素金属に換算して0.5重量部含有するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、カチオン電着塗料組成物2を得た。

【0073】実施例3ないし9 カチオン電着塗料組成物3ないし9

酢酸セリウムの代わりに、それぞれ酢酸ユーロビウム、酢酸ホルミウム、酢酸イッテルビウム、酢酸イットリウム、アミド硫酸イットリウム、アミド硫酸ネオジム、アミド硫酸サマリウムを用いて、塗料固形分100重量部に対して、それぞれの金属含有有機化合物または無機化合物を元素金属に換算して0.5重量部含有するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、それぞれカチオン電着塗料組成物3ないし9を得た。

【0074】比較例1 カチオン電着塗料組成物10
実施例1の防錆剤を含まないこと以外は、実施例1と同様にして、防錆剤を含まないカチオン電着塗料組成物10を得た。

【0075】比較例2 カチオン電着塗料組成物11
酢酸セリウムの代わりに、酢酸鉛を用いて、塗料固形分100重量部に対して、酢酸鉛を元素金属に換算して0.5重量部含有するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、カチオン電着塗料組成物11を得た。

【0076】<評価試験>実施例1ないし9および比較例1および2によって得られたカチオン電着塗料組成物1ないし11を、それぞれステンレス容器に移して電着液とし、ここに前塗液物として、未処理鋼板（日本ペイント社製サーフクリーナー53で脱脂のみを施した冷間圧延鋼板）および化成処理鋼板（上記脱脂後、日本ペイント社製サーフダインSD5000でリン酸亜鉛処理を施した鋼板）が陰極となるようにして、乾燥膜厚が15μmとなるように電着塗装を行った。電着塗装後、被塗膜物をステンレス容器内の電着液から引き上げ、水洗し、180℃に設定された乾燥炉に30分間投入し加熱して、鋼板上にそれぞれカチオン電着塗膜を得た。

【0077】塗膜の平滑性

得られた各塗膜鋼板の塗膜表面の外観を目視にて評価した。評価基準は以下の通りとした。得られた結果は表1に示した。

○：良好

△：やや不良

(10)

特開2001-226640

18

×：不良

【0078】防錆性

得られた各塗膜鋼板の塗膜表面にカッターナイフで素地に達するクロスカットを入れ、塩水浸漬試験（5重量%食塩水、35℃）を未処理鋼板に対しては240時間、化成処理鋼板に対しては480時間実施した後、塗膜表面全体のみくれを目視で評価し、さらに、カット部をテープ剝離し、カット部からの最大テープ剝離幅を評価した。それぞれの評価基準は以下の通りとした。得られた結果は表1に示した。

ふくれ

○：非常に少ない

△：少ない

×：多い

剝離

○：2mm未満

△：2mm以上4mm未満

×：4mm以上

【0079】防食性

20 得られた各塗膜鋼板の塗膜表面にカッターナイフで素地に達するクロスカットを入れ、塩水浸漬試験（5重量%食塩水、35℃）を未処理鋼板に対しては120時間、化成処理鋼板に対しては240時間実施した後、塗膜表面全体のみくれを目視で評価し、さらに、カット部をテープ剝離し、カット部からの最大テープ剝離幅を評価した。それぞれの評価基準は以下の通りとした。得られた結果は表1に示した。

ふくれ

○：非常に少ない

△：少ない

×：多い

剝離

○：2mm未満

△：2mm以上4mm未満

×：4mm以上

【0080】環境適合性

得られた試験板中に、有害金属が含まれているかどうかを評価した。

○：有害金属が含まれていない

×：有害金属が含まれている

【0081】

【表1】

(11)

特開2001-226640

19

20

			実施例										比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
未処理鋼板	塗膜平滑性	ふくれ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	防食性	剝離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
	防錆性	ふくれ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
		剝離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
化成処理鋼板	塗膜平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
	防食性	ふくれ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		剝離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	防錆性	ふくれ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		剝離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
環境適合性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	

【0082】表1からもわかるように、本発明の元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物から得られるカチオン電着塗膜は、防食性および防錆性に優れ、さらに、塗膜外観も良好である。

【0083】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物は元素周期律表第3族の第4または第5または第6周期の元素金属を含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物である防錆剤と、スルホニウム基およびプロパルギル基を有する樹脂組成物とを含有し、防食性および防錆性に優れているので、得られる塗膜は鉛化合物等の有害な防錆顔料を含むことなく、環境汚染を極力抑えることができる。この鉛化合物を用いなくとも高い防食性および防錆性が得られる理由として、上記防錆剤の添

加によるものだけではなく、本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物単独での防食性および防錆性が優れていることが挙げられる。上記樹脂組成物の高い防食性および防錆性は、そのつきまわり性が優れていることによって被塗物全体に均一に塗膜が形成されるため、および/または、上記樹脂組成物が含有しているスルホニウム基およびプロパルギル基が、何らかの形で防食性および防錆性の向上に寄与しているためであると考えられる。

30

【0084】従って、化成処理が不充分または行われていない素材であっても、本発明のカチオン電着塗料組成物を適用することで高い防食性および防錆性を有する塗膜を形成することができる。

【0085】また、本発明のカチオン電着塗料組成物では、従来のブロックイソシアネート硬化系とは異なる付加重合による硬化系を用いており、鉛化合物の存在は硬化性に大きな影響を与えないため、鉛化合物を系から除いても金属触媒の量を増やす必要がない。

フロントページの続き

(72)発明者 吉沢 謙一
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(72)発明者 川浪 俊幸
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 川上 一郎
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
Fターム(参考) 4J03B DB331 DB351 DB401 GA01
GA13 HA210 HA336 HA376
JA43 KA05 MA08 MA10 MA14
NA03 NA04 NA27 PA04 PA19
PB07 PC02